

396.39350X00

jc8538.S. PTO  
09/729777  
12/06/00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): ETO, ET AL.  
Serial No.:  
Filed: December 6, 2000  
Title: IRON POWER-BASED OXYGEN-ABSORBING PACKAGE  
AND PRODUCTION METHOD THEREOF  
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231  
December 6, 2000

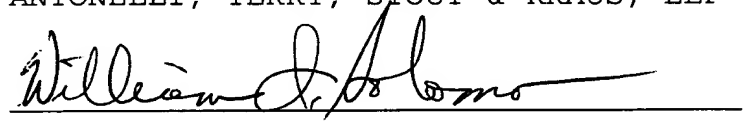
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 11-350376 filed December 9, 2000.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/mdt  
Attachment  
(703)312-6600

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC853 U.S. PTO  
09/729777  
12/06/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 9 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 5 0 3 7 6 号

出 願 人

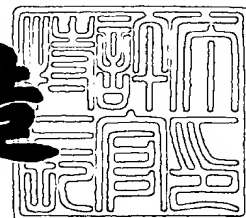
Applicant (s):

三菱瓦斯化学株式会社

2 0 0 0 年 8 月 2 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 6 8 5 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P099-346

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A23L 3/3436  
B65D 81/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京工場内

【氏名】 江藤 晴明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京工場内

【氏名】 杉本 顕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京工場内

【氏名】 畠山 秀利

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脱酸素剤包装体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 還元性鉄粉を主剤とする脱酸素剤を、自動充填包装機を用いて通気性包装材料により充填包装する脱酸素剤包装体の製造方法であって、前記還元性鉄粉が、直径  $75\ \mu\text{m}$  未満の還元性鉄粉粒子の還元性鉄粉粒子全量に対する占有率が 5 重量%以下の粒状還元性鉄粉であることを特徴とする脱酸素剤包装体の製造方法。

【請求項 2】 自動充填包装機がロータリー充填型三方シール自動充填包装機である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記粒状還元性鉄粉が、還元性鉄粉に電解質を還元性鉄粉重量に対し  $0.2 \sim 4$  重量%被覆した被覆還元性鉄粉からなる粒状還元性鉄粉である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 還元性鉄粉を主剤とする脱酸素剤が通気性包装材料により充填包装されてなる脱酸素剤包装体であって、前記還元性鉄粉が、直径  $75\ \mu\text{m}$  未満の還元性鉄粉粒子の還元性鉄粉粒子全量に対する占有率が 5 重量%以下の粒状脱酸素剤であることを特徴とする脱酸素剤包装体。

【請求項 5】 前記粒状還元性鉄粉が、還元性鉄粉に電解質を還元性鉄粉重量に対し  $0.2 \sim 4$  重量%被覆した被覆還元性鉄粉からなる粒状還元性鉄粉である請求項 4 記載の脱酸素剤包装体。

【請求項 6】 脱酸素剤包装体表面に付着した還元性鉄粉の量が、脱酸素剤包装体の表面積当たり  $0.5\ \text{mg}/\text{m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の脱酸素剤包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、脱酸素剤包装体の工業的な製造方法に関する。更に詳しくは、鉄粉系脱酸素剤を通気性包装材料により自動充填包装機を用いて包装するための改良された方法に関する。

【0 0 0 2】

本発明の脱酸素剤包装体は、食料品、飲料品、化粧品、日用品、医薬品などの保存に利用される。

【0 0 0 3】

【従来の技術】

還元性鉄粉を主剤とする脱酸素剤は、食品などの酸素の影響を受けやすい物品の保存用に、酸素の除去を目的として広く使用されている。このような脱酸素剤は、通常、通気性包装材料により包装された脱酸素剤包装体として自動充填包装機を用いて製造される。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、生産性の高い自動充填包装機を用いた脱酸素剤の包装を工業的に実施しようとする、脱酸素剤包装体表面に付着した脱酸素剤に起因する外観上及び安全衛生上の問題が生じていた。特に毎分 4 0 0 包以上の高速で三方シール包装体を製造することができるロータリー充填型三方シール自動充填包装機を用いた充填包装作業では、1 包あたり 0 . 1 5 秒以下の短時間で脱酸素剤を製袋した通気性包装材料内へ充填するため、充填シュートから袋内に充填された脱酸素剤の一部が落下の反動で袋口へ舞上がる現象が見られる。舞上がった脱酸素剤が、袋口のシール部に挟み込まれて美観を損ねるばかりではなくシール強度低下の原因となる。また、舞上がった脱酸素剤が袋外に飛散して脱酸素剤包装袋表面に付着し、食品、医薬品、化粧品等の被保存物を汚染する場合があった。包装袋表面に付着した鉄粉系脱酸素剤は酸素吸収して鉄錆を発生するので、さらに美観を損ねるものであった。

【0 0 0 5】

このため、自動充填包装機の作動条件調整を慎重に行ったり、充填包装後の包装体表面をブラシや布で清掃する等の対策がとられていたが、手間とコストがかかる上に十分な効果が得られていなかった。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々の検討を行った結果、性状の限定された鉄粉を使用することにより前記課題が解決されることを見出し、脱酸素剤包装体の改良された工業的製造方法を提供することを目的とする本発明を完成するに至った。

## 【0007】

本発明では、脱酸素剤の主剤として直径  $75\mu\text{m}$  未満の還元性鉄粉粒子の還元性鉄粉粒子全量に対する占有率が5重量%以下の粒状還元性鉄粉を使用する。本発明における粒状還元性鉄粉には、還元性鉄のみからなる鉄粉の他、還元性鉄に後述する助剤が付着した還元性鉄組成物からなる鉄粉が包含される。本発明の脱酸素剤は、還元性鉄が酸素と反応することを利用するものである。

## 【0008】

粒状還元性鉄粉としては、還元状態の鉄からなる粉末が用いられ、鉄鉱石を還元、粉砕して得られる還元（海綿）鉄粉、鉄イオン溶液から電気的に鉄を析出させて得られる電解鉄粉、溶鉄を水中または油中に噴霧して得られる噴霧（アトマイズ）鉄粉、及び、鉄塊を破碎または検索して得られる破碎鉄粉などの鉄粉が例示されるが、酸素吸収活性が高いことから還元鉄粉及び噴霧鉄粉が好ましく、還元鉄粉が最も好ましく用いられる。

## 【0009】

本発明では、脱酸素剤の主剤である粒状還元性鉄粉には、助剤として電解質が配合される。電解質は、鉄粉重量に対して0.1～10重量%、好ましくは、0.2～4重量%に相当する量を配合する。電解質量が前記の範囲より少ない場合には酸素吸収速度が遅くなり、一方、前記の範囲より多い場合には吸湿して水分が鉄粉表面を覆ってしまい、酸素との反応を阻害することがあるため、いずれも好ましくない。

## 【0010】

助剤として用いられる電解質としては、金属のハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、水酸化物等が挙げられるが、好ましくは、ハロゲン化金属が用いられる。ハロゲン化金属の中でも、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムなどのハロゲン化アルカリ金属、及び、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。

## 【0011】

前記電解質の配合方法は、鉄粉に混合しても良いが以下に述べるように鉄粉に付着させることが好ましい。すなわち、粒状還元性鉄粉として、前記の鉄粉に電解質が付着した鉄粉が好ましく用いられる。本発明では、鉄粉表面に電解質水溶液を散布・乾燥させる方法を『被覆』（コーティング）と呼び、この方法で電解質が付着させた鉄粉を被覆鉄粉という。被覆還元性鉄粉は、還元性鉄粉に電解質が固体状で付着した構造からなる鉄組成物である。

## 【0012】

より好ましい粒状還元性鉄粉は、還元鉄粉又は噴霧鉄粉にハロゲン化アルカリ金属又はハロゲン化アルカリ土類金属を被覆した被覆鉄粉であり、最も好ましい粒状還元性鉄粉は、還元鉄粉にハロゲン化アルカリ金属を被覆した被覆鉄粉である。

## 【0013】

鉄粉の被覆は、鉄粉と電解質水溶液を混合し、これを乾燥させることにより行われる。被覆工程において電解質の他に、活性炭に例示される脱臭剤や分散剤などを配合してもよく、その配合量は、鉄粉に対して0.1～4重量%程度が好ましい。

## 【0014】

本発明においては、還元性鉄粉粒子全量に対し、直径75  $\mu\text{m}$ 未満の当該鉄粉粒子の占有率が5重量%以下である還元性鉄粉粒子を使用する。前記占有率は、脱酸素剤中の鉄粉粒子全量及び直径75  $\mu\text{m}$ 未満の当該鉄粉粒子の重量を測定し、前者を後者で除することにより求められる。占有率を求める際には、還元性鉄のみからなる鉄粉及び還元性鉄に助剤が付着した還元性鉄組成物からなる鉄粉が含まれるが、鉄粉を含有しない助剤又はその他の添加剤からなる粒子は除外される。

## 【0015】

本発明の主要な特徴は、脱酸素剤を自動充填包装機を用いて通気性包装材料により包装する際に、脱酸素剤の主剤として直径75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占有率が5重量%以下の粒状還元性鉄粉を使用する点にある。

## 【0016】

直径75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子（微粉体）の占有率が5重量%以下の粒状還元性鉄粉は、篩分けなどの手段により、微粉体を除去することによって得られる。鉄粉を被覆した後、微粉体を除去して得られた粒状被覆還元性鉄粉も使用できる。また、微粉体を除去した鉄粉を被覆し、必要ならば再度微粉体を除去して得られた直径75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子（微粉体）の占有率が5重量%以下の粒状被覆還元性鉄粉も使用できる。

## 【0017】

微粉体の除去には、篩分けの他、重力や遠心力を利用する分離方法も採用できる。いずれの場合も、通気性包装材料により充填包装する際に、粒状還元性鉄粉の構成が、直径75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占有率が5重量%以下の構成になっていることが必要である。

## 【0018】

本発明で使用される粒状還元性鉄粉は、75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占有率が全体の5重量%以下のものであり、好ましくは、75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占有率が全体の3重量%以下のものである。75  $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占有率は、75  $\mu\text{m}$ 径の目の篩を通過する鉄粉の重量を鉄粉の全重量で除して重量百分率で求められる。

## 【0019】

本発明の脱酸素剤には、粒状還元性鉄粉の他に、電解質、活性炭に例示される脱臭剤、ケイソウ土・ゼオライト・造粒シリカや発泡コンクリートに例示される水分供与剤、アルミナ・パーライト・セラミック粉・ケイ砂・酸化マグネシウム・酸化カルシウム・酸化鉄類（黄鉄・ベンガラ）・シリカ粉・水酸化マグネシウム・水酸化カルシウム・石膏に例示される分散剤、炭酸ガスの吸収剤もしくは発生剤、アルコール発生剤などの添加剤、又は、これら添加剤から選ばれた二種以上からなる添加剤組成物を加えた組成物を使用することができる。水分供与剤は、保存物から酸素吸収に十分な水分が供給されない条件で使用する際に、粒状還元性鉄粉に水分を供給する機能を果たすために添加される。

## 【0020】

【発明の実施の態様】



本発明の脱酸素剤は、通気性包装材料に包装して脱酸素剤包装体として使用される。通気性包装材料には、有孔又は酸素透過性のプラスチックフィルム、不織布、紙及びこれらの積層シートなどが用いられる。プラスチックフィルムの素材には、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィンが例示される。包装材料同士の接着面には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのヒートシールの可能な素材を配置することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

通気性包装材料による包装には、自動充填包装機を用いる。自動充填包装機は、包装材料を袋状にシール加工し、これに脱酸素剤を投入後、上端開口部を封じて脱酸素剤包装体を高速かつ連続的に製造する装置であり、包装方法により三方シール自動充填包装機、四方シール自動充填包装機、自動充填ピロー包装機（スティック包装機）等がある。

【 0 0 2 2 】

本発明の方法は、脱酸素剤の充填時に鉄粉の一部が飛散して包装体の外面に付着することを防止するものであり、特に、三方シール自動包装機による充填包装、中でもロータリー充填型三方シール自動包装機による充填包装において顕著な防止効果を発揮する。

【 0 0 2 3 】

ロータリー充填型三方シール自動充填包装機とは、可倒式ヒートシールバー、充填物計量部及び充填シュートのそれぞれを多数個、回転軸の周囲に円周上に配し、これらが二つ折りされた通気性包装材料とともに回転軸を中心にして回転する間に、製袋、計量、充填を行う包装機であり、その前工程として通気性包装材料を供給し、二つ折りする装置、後工程として袋の充填口をヒートシールにより封じる装置を備える。得られるものはヒートシールされた三辺と包装材料の折り目により形成される一辺を有する四角形の包装体であり、一分間あたり数百個～千個以上の高い生産能力を有することを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明の脱酸素剤包装体は、食品等から蒸散する水分を利用して酸素吸収する水分依存型脱酸素剤として、また、脱酸素剤に加えられた水分供与剤に含まれる

水分を利用して酸素吸収する自力反応型脱酸素剤として使用することができる。

【0025】

本発明の脱酸素剤包装体は、脱酸素剤包装体表面に付着した還元性鉄粉の量が、脱酸素剤包装体の表面積当たり  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下である。このことは、鉄と付加物を形成する物質、例えば、アスコルビン酸、クマリン、タンニン、クレゾール又はヒノキチオールを含む食料品、飲料品、化粧品、日用品、医用品などが変色を起こすことなく好適に保存される。具体的には、アスコルビン酸などの保存剤入り饅頭、菓子、飲料類、クマリンなどの香料を添加した化粧品、香水、クレゾール又はヒノキチオールなどの抗菌性物質を含む石鹸類、輸液バッグなどの医用品類をあげることができる。

【0026】

【実施例】

<実施例 1>

還元鉄粉（直径  $75 \mu\text{m}$  未満の粒子の占有率  $0.9$  重量％） $100$  部（重量部、以下同じ）、塩化ナトリウム  $1.0$  部の水溶液及び活性炭  $0.4$  部を混合し、混合物の自己発熱により乾燥させ、冷却して被覆還元性鉄粉 A を得た。得られた被覆還元性鉄粉 A の一部を採取して秤量後、直径  $75 \mu\text{m}$  未満の微粉体粒子を篩分けし、これを秤量した。被覆還元性鉄粉 A 中の直径  $75 \mu\text{m}$  未満の粒子の占有率を、微粉体重量をもとの全量で除することにより求めると、 $1.9$  重量％であった。

【0027】

（株）トパック製ロータリー充填型三方シール自動充填包装機を用いて、1 包当たり被覆還元性鉄粉 A  $0.4 \text{ g}$ 、並びに、 $17$  重量％食塩水  $44$  部を添加・含浸させたゼオライト  $100$  部、石膏  $5$  部及び水酸化マグネシウム  $4$  部からなる水分供与性添加剤 B  $0.4 \text{ g}$  を、有孔ポリエステル／有孔ポリエチレン／耐油紙／有孔ポリエチレンからなる通気性包装フィルムにより毎分  $520$  包の速度で、混合充填し、かつ包装して、 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の三方シールされた自力反応型脱酸素剤包装体の連続したロールを得た。

【0028】

脱酸素剤包装体 1 ロール (6000 包) 当たりの包装体両表面をシャーレ上で 50 mm×60 mm のガーゼで十分に拭い、落下した粉塵とガーゼを塩酸加熱溶解処理して処理液を集めて鉄分を、ICP-AES (セイコー電子工業 (株) 製、誘導結合型プラズマ発光分析計 1200 VR 型) を用いて定量し、包装体の表面の鉄粉付着量を測定すると、1 mg/ロールであり、脱酸素剤包装体の表面積当たりの還元性鉄粉付着量は、0.07 mg/m<sup>2</sup>であった。脱酸素剤包装体の外観は良好であった。

#### 【0029】

酸素バリアー性袋に前記ロールから得られた脱酸素剤包装体を 1 包入れ、空気 75 ml とともにヒートシールして密封し、25℃の恒温室に保存した。12 時間後に袋内の酸素濃度をジルコニア式酸素濃度計で測定したところ 0.1 容量% 以下であった。

#### <比較例 1>

噴霧鉄粉 (直径 75 μm 未満の粒子の占有率 45 重量%) 100 部と塩化ナトリウム 0.4 部の水溶液を混合、乾燥、冷却して被覆還元性鉄粉 Z を得た。得られた被覆還元性鉄粉 Z の直径 75 μm 未満の粒子の占有率は 50 重量%であった。

#### 【0030】

被覆還元性鉄粉 A に代えて被覆還元性鉄粉 Z を使用して、実施例 1 と同様の操作により、40 mm×30 mm の三方シールされた自力反応型脱酸素剤包装体の連続したロールを得た。

#### 【0031】

脱酸素剤包装体 1 ロール (6000 個) 当たりの鉄粉付着量を測定すると、20 mg/ロールであり、脱酸素剤包装体の表面積当たりの還元性鉄粉付着量は、1.4 mg/m<sup>2</sup>であった。脱酸素剤包装体は、外観上、表面に鉄錆の付着が認められたものがあつた。

#### <実施例 2>

(株)トパック製ロータリー充填型三方シール自動充填包装機を用いて、1 包当たり被覆還元性鉄粉 A 0.4 g、及び、アルミナからなる分散性添加剤 C 0.6 g

を、有孔ポリエステル／ポリエチレン／耐油紙／有孔ポリエチレンからなる通気性包装フィルムにより毎分420包の速度で充填包装して、40mm×40mmの三方シールされた水分依存型脱酸素剤包装体の連続したロールを得た。

## 【0032】

脱酸素剤包装体1ロール(6000包)当たりの鉄粉付着量を測定すると、3mg/ロールであり、脱酸素剤包装体の表面積当たりの還元性鉄粉付着量は、0.16mg/m<sup>2</sup>であった。包装体の外観は良好であった。

## 【0033】

酸素バリアー性袋に脱酸素剤包装体試料を1包と水10gを含ませた脱脂綿を入れ、空気75mlとともにヒートシールして密封し、25℃の恒温室に保存した。12時間後に袋内の酸素濃度をジルコニア式酸素濃度計で測定したところ0.1容量%以下であった。

## &lt;比較例2&gt;

被覆還元性鉄粉Aに代えて被覆還元性鉄粉Zを使用して、実施例2と同様の操作により、40mm×40mmの三方シールされた水分依存型脱酸素剤包装体の連続したロールを得た。

## 【0034】

脱酸素剤包装体1ロール(6000個)当たりの鉄粉付着量を測定すると、30mg/ロールであり、脱酸素剤包装体の表面積当たりの還元性鉄粉付着量は1.6mg/m<sup>2</sup>であった。脱酸素剤包装体は、外観上、表面に鉄錆の付着が認められたものがあった。

## &lt;実施例3&gt;

実施例1で製造した脱酸素剤包装体1包をヒノキチオール入り石鹼と共に、ガスバリアー性の高いKON/PE包装袋内に封入し、25℃下にて保存した。30日保存後に包装袋内の石鹼及び脱酸素剤包装体の異常の有無を外観検査により調べた。変色又は汚れの認められた石鹼又は脱酸素剤包装体は無かった。

## &lt;比較例3&gt;

比較例1で製造した脱酸素剤包装体1包をヒノキチオール入り石鹼と共に、ガスバリアー性の高いKON/PE包装袋内に封入し、実施例3と同様に保存した

。 3 0 日 保存後に包装袋内の石鹼及び脱酸素剤包装体の異常の有無を外観検査により調べた。赤褐色の斑点の発生が認められた石鹼が 1 0 % の頻度で現れた。

【 0 0 3 5 】

【 発明の効果 】

本発明の方法は、脱酸素剤の充填時に鉄粉の一部が粉塵となって飛散して包装体の外面に付着することを防止するものであり、特に、ロータリー充填型三方シール自動充填包装機による充填包装において顕著な効果を発揮する。

【 0 0 3 6 】

本発明の脱酸素剤包装体は、保存中の物品に汚れや変色を発生させることなく長期間保存することを可能にする。特に、鉄と付加物を形成する物質を含む物品、例えば、飲食料品、化粧品、日用品、医薬品などの保存に有効である。

【書類名】 要約書

【課題】 生産性の高い自動充填包装機を用いて工業的に充填包装する際に、鉄粉の一部が飛散して包装体の外面に付着することを防止する脱酸素剤の工業的製造方法の提供。

【解決手段】 直径  $75\ \mu\text{m}$  未満の粒子の占有率が 5 重量%以下の粒状還元性鉄粉を主剤とする脱酸素剤を、自動充填包装機を用いて通気性包装材料により包装する。

【効果】 保存中の物品に汚れや変色を発生させることなく長期間保存することを可能にする脱酸素剤包装体が提供される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第350376号
受付番号	59901202590
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年12月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月 9日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社